



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

| | | |
|--|---|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/44053-PCT | WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/IPEA/416 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/008296 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23.07.2004 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25.07.2003 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C51/265, C07C51/31, B01J23/22, B01J23/50 | | |
| Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al. | | |
| <p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 3 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p> | | |
| <p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p> | | |
| Datum der Einreichung des Antrags 11.01.2005 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.11.2005 | |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Holzwarth, A Tel. +49 89 2399-7269  | |

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008296

IAP20 Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2006
Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-17 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-18 eingegangen am 11.01.2005 mit Schreiben vom 05.01.2005

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
 - ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008296

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-8,12-18 |
| | Nein: Ansprüche 9-11 |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-8 |
| | Nein: Ansprüche 12-18 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche 1-18 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- D1: WO 01/85337 A (BASF AG ; HIBST HARTMUT (DE); BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF (DE); BE) 15. November 2001 (2001-11-15)
- D2: WO 00/27753 A (BASF AG ; HIBST HARTMUT (DE); BAUER STEFAN (DE); DIETRICH ULF (DE); HE) 18. Mai 2000 (2000-05-18)
- D3: DE 197 05 326 A (BASF AG) 13. August 1998 (1998-08-13)
- D4: US-A-4 137 259 (VAN GEEM PAUL C ET AL) 30. Januar 1979 (1979-01-30)
- D5: HOLLES J H ET AL: "A substrate-versatile catalyst for the selective oxidation of light alkanes - I. Reactivity" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 218, Nr. 1, 19. März 2003 (2003-03-19), Seiten 42-53, XP004432693 ISSN: 0021-9517

1. D4 (comparative example C) und **D5** (Tabelle 11, Katalysator $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{8+x}$, Absatz 3.3) offenbaren Katalysatoren, die Silber, Cer und Vanadium enthalten, aber entweder nicht unter die Stöchiometrie von Anspruch 1 fallen (D4: $\text{Ag}_{0,8}\text{V}_2\text{Ce}_{0,4}$, $c=0.4$) oder in einer anderen Gitterstruktur vorliegen (D5: $\text{Ag}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$, monokline Gitterstruktur siehe XRD in Brief vom 5.1.2005).

Folglich ist der Gegenstand des Anspruches 1 im Sinne von Artikel 33(2) PCT neu gegenüber D4 und D5.

2. Die vorliegende Anmeldung erfüllt aus den folgenden Gründen nicht die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT:

2.1 D3 (Beispiele 30, 34, 41, 42, Anspruch 2, Tabelle 2, Seite 2, Zeile 59) offenbart Silber- und Vanadium-haltige Schalenkatalysatoren zur Gasphasenoxidation von nicht zyklischen Kohlenwasserstoffen. Zumindest formal ist Anspruch 1 neu gegenüber D3, da XRD-Daten der Vorläufer der Silber-Vanadium-Bronzen in D3 nicht offenbart werden.

Nach **D3** (Seite 3, Zeilen 6-44) wird die **β -Phase** der Silber-Vanadium-Bronzen bei einer

Stöchiometrie $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ mit $x=0.1-0.6$ (**Ag:V-Atomverhältnis: 0.05-0.3**) und die δ -Phase bei $x=0.6-0.9$ (**Ag:V-Atomverhältnis: 0.3-0.45**) gebildet. Die δ -Phase entsteht zumindest unter Reaktionsbedingungen auch bei der vorliegenden Anmeldung, wenn $x \sim 0.7$ ist (siehe D2: Seite 25, Tabelle 4; vorliegende Anmeldung Katalysator A.1, **Ag:V-Atomverhältnis: 0.35**). Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung enthält aber einen viel breiteren Bereich von $x \sim 0.1-1.9$, so daß unter Reaktionsbedingungen zumindest β - und/oder δ -Phasen gebildet würden. Auch nach Anspruch 9 der vorliegenden Anmeldung (**Ag:V-Atomverhältnis: 0.15-0.95**) würden unter Reaktionsbedingungen β - und/oder δ -Phasen gebildet. Wenn also die δ -Phase so wichtig wäre, wie der Anmelder in seinem Brief vom 5.1.2005 schreibt, und aus einem Multimetalloxid nach Anspruch 1 gebildet würde, **so müßte das Verhältnis von Ag:V sowohl in Anspruch 1 und 9 der vorliegenden Anmeldung viel enger sein.**

Folglich beruht der Gegenstand mindestens der Ansprüche 1, 6 und 9 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit im Sinne von Artikel 33(3) PCT, da er Ausführungsformen enthält, die die erfinderische Aufgabe nicht lösen.

2.2 Anspruch 9 beinhaltet keine Merkmale bezüglich des Beugungsdiagramms der Katalysatoren. Es wird nur gesagt, daß er aus Katalysatoren nach Anspruch 1 oder 6 herstellbar ist. Die Stöchiometrie nach D3 Anspruch 2 ($\text{Ag}_{0.002-2}\text{M}_{0-1}\text{V}_2\text{O}_x$, für Liste von M siehe Seite 2, Zeile 59, **Ag:V-Atomverhältnis: 0.001-1** und **M:V-Verhältnis bei 0-0.5**) überlappt mit der von Anspruch 1 und 9 der vorliegenden Anmeldung. Nach D3 Anspruch 4 ist die Verwendung einer δ -Silber-Vanadium-Bronze bevorzugt, deren **Ag:V-Atomverhältnis 0.3-0.45** ist (Anspruch 4: 8-Silber-Vanadiumoxid-Bronze muß δ -Silber-Vanadiumoxid-Bronze heißen, da in der Beschreibung nur δ erwähnt wird, siehe auch WPI-Abstrakt von D3).

Die Katalysatoren in den Beispielen von D3 (Beispiele 30, 34, 41, 42) haben folgende Stöchiometrie $\text{Ag}_{0.16}\text{Cs}_{0.005}\text{V}_2\text{O}_5$, wobei Cs durch Ce, Nb, W, Pd, Pt ersetzt wird. Auch wenn nach D3 Anspruch 2 das M:V-Verhältnis bei 0-0.5 liegt, wird in den Beispielen ein **M:V-Verhältnis von 0.005** verwendet, was in den Bereich von Anspruch 9 fällt.

Folglich ist der Gegenstand mindestens des Anspruches 9 gegenüber D3 nicht neu.

2.3 D1 (Ansprüche, Beispiele) und D2 (Ansprüche, Beispiele) wurden in der Beschreibung der vorliegenden Anmeldung als Stand der Technik aufgeführt, deren Katalysatoren es zu verbessern gilt. D1 und D2 offenbaren ebenfalls Multimetalloxid-Schalenkatalysatoren für die Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Der wesentliche Unterschied zu D1 und

D2 ist, daß die dort offenbarten Multimetalloxid-Katalysatoren andere Metalle M als Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru, Rh oder kein Metall M enthalten.

In den Beispielen nach D1 und D2 werden nur unsubstituierte Silber-Vanadium-Bronzen offenbart und die Beispiele der vorliegenden Anmeldung zeigen, daß bei einem Ag:V-Verhältnis von ca. 0.35 unter Bedingungen unter denen δ -Silber-Vanadiumoxid-Bronzen gebildet werden durch Zusatz von Mn oder Ce zu unsubstituierten Silber-Vanadium-Bronzen eine Verbesserung des Umsatzes bei leichter Verschlechterung der CO_x -Selektivität zu verzeichnen ist.

Allerdings decken die Ansprüche 1, 6 und 9 einen viel breiteren Bereich von Ag:V-Verhältnissen ab.

Aufgrund des unter 2.1 gesagten **kann deshalb die erfinderischen Tätigkeit im Sinne von Artikel 33(3) PCT nicht über die gesamte Breite von mindestens Anspruch 1, 6 und 9 anerkannt werden.**

Das gleiche gilt für die Verfahrensansprüche 12-18 unter Verwendung der Katalysatoren nach Anspruch 6-11.

Patentansprüche

1. Multimetalloxid der allgemeinen Formel I



5

worin

a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat,

10

Q für ein unter P, As, Sb und/oder Bi ausgewähltes Element steht,

b einen Wert von 0 bis 0,3 hat,

15

M für ein unter Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ist ausgewähltes Metall steht,

c einen Wert von 0,001 bis 0,2 hat, mit der Maßgabe, dass $(a-c) \geq 0,1$ ist,

20

d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und

e einen Wert von 0 bis 20 hat,

25

das in einer Kristallstruktur vorliegt, deren Pulverröntgendiagramm durch Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen d $15,23 \pm 0,6$, $12,16 \pm 0,4$, $10,68 \pm 0,3$, $3,41 \pm 0,04$, $3,09 \pm 0,04$, $3,02 \pm 0,04$, $2,36 \pm 0,04$ und $1,80 \pm 0,04$ Å gekennzeichnet ist.

2. Multimetalloxid nach Anspruch 1, in dem

30

b den Wert 0 hat, und

c einen Wert von 0,01 bis 0,1 hat.

35

3. Multimetalloxid nach Anspruch 1 oder 2, mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 3 bis $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in dem M für Ce oder Mn steht.

40

5. Verwendung eines Multimetalloxids nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxida-

tion von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

6. Präkatalysator, der in einen Katalysatoren zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen umwandelbar ist, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht, die ein Multimetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4 umfasst.
7. Präkatalysator nach Anspruch 6, der 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators, Multimetalloxid enthält.
8. Präkatalysator nach Anspruch 6 oder 7, dessen inertes nicht-poröses Trägermaterial aus Steatit besteht.
9. Katalysator zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem inerten nicht-porösen Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Schicht, die als katalytisch aktive Masse eine Silber-Vanadiumoxid-Bronze umfasst, die wenigstens ein aus der Gruppe Nb, Ce, W, Mn, Ta, Pd, Pt, Ru und/oder Rh ausgewähltes Metall M enthält und worin das Ag : V-Atomverhältnis 0,15 bis 0,95 und das M : V-Atomverhältnis 0,0005 bis 0,25 beträgt, herstellbar aus einer Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1 oder einem Präkatalysator nach Anspruch 6.
10. Katalysator nach Anspruch 9, wobei die Silber-Vanadium-Bronze Ce oder Mn enthält.
11. Katalysator nach Anspruch 9 oder 10 mit einer Schicht, deren katalytisch aktive Masse eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m²/g hat.
12. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff und einen molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas umfasst, bei erhöhter Temperatur mit einem Katalysator nach einem der Ansprüche 9 bis 11 in Kontakt bringt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem man den Katalysator in situ aus einem Präkatalysator nach einem der Ansprüche 6 bis 8 erzeugt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem man das erhaltene Reaktionsgemisch oder eine Fraktion davon mit wenigstens einem weiteren Katalysator in Kontakt bringt, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatas

enthält.

- 5 15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem man den gasförmigen Strom nacheinander über ein Bett eines stromaufwärts gelegenen Katalysators und ein Bett eines stromabwärts gelegenen Katalysators leitet, wobei das Bett des stromaufwärts gelegenen Katalysators einen Katalysator nach Anspruch 9 enthält und das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens einen Katalysator enthält, dessen katalytisch aktive Masse Vanadiumpentoxid und Anatase enthält.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem die katalytisch aktive Masse des stromabwärts gelegenen Katalysators 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumoxid, berechnet als V_2O_5 , 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid, berechnet als TiO_2 , bis zu 1 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, bis zu 1 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P, und bis zu 10 Gew.-% Antimonoxid, berechnet als Sb_2O_3 , enthält.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Bett des stromabwärts gelegenen Katalysators wenigstens zwei Lagen von Katalysatoren umfasst, deren katalytisch aktive Masse unterschiedlichen Cs-Gehalt aufweist, wobei der Cs-Gehalt im Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms abnimmt.
- 20 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, bei dem man als aromatischen Kohlenwasserstoff o-Xylol oder Naphthalin oder Mischungen aus o-Xylol und Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oxidiert.

25